

01.06.2004

# BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

EPOU 105872

## PRIORITY DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)



REC'D 05 JUL 2004

WIPO PCT

## Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

**Aktenzeichen:** 103 27 110.4

**Anmeldetag:** 13. Juni 2003

**Anmelder/Inhaber:** Bayer Aktiengesellschaft, 51368 Leverkusen/DE

**Bezeichnung:** Arsenadsorbierende Ionenaustauscher

**IPC:** B 01 F 39/20

**Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.**

München, den 23. März 2004  
Deutsches Patent- und Markenamt  
Der Präsident  
Im Auftrag

Ebert

Arsenadsorbierende Ionenaustauscher

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung Eisenoxid/Eisenoxihydroxid-haltiger Carboxylgruppen-tragender Ionenaustauscher, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass man

a) einen perlformigen Carboxylgruppen-haltigen Ionenaustauscher in wässriger Suspension mit Eisen-(III)-Salzen in Kontakt bringt oder

10 a') ein aminomethyliertes, vernetztes Polystyrol Perlpolymerisat in wässriger Suspension mit Eisen-(III)-Salzen und mit Chloressigsäure in Kontakt bringt und

15 b) die aus den Stufen a) oder a') erhaltenen Suspensionen durch Zugabe von Alkali- oder Erdalkalihydroxiden auf pH-Werte im Bereich von 3 bis 14 einstellt und nach bekannten Methoden die erhaltenen Eisenoxid/Eisenoxihydroxid-enthaltenden Ionenaustauscher isoliert.

20 Die Anforderungen an die Reinheit von Trinkwasser haben in den letzten Jahrzehnten deutlich zugenommen. Gesundheitsbehörden zahlreicher Länder haben Grenzwerte für Schwermetallkonzentrationen in Wässern erarbeitet. Dies betrifft auch Arsen.

25 Unter bestimmten Bedingungen können Arsenverbindungen aus Gesteinen ausgelöst werden und damit ins Grundwasser gelangen. In natürlichen Gewässern kommt Arsen als oxidische Verbindung mit drei- und fünfwertigem Arsen vor. Dabei zeigt sich, dass bei den in natürlichen Gewässern vorherrschenden pH-Werten hauptsächlich die Spezies  $H_3AsO_3$ ,  $H_2AsO_3^-$ ,  $H_2AsO_4^-$ ,  $HAsO_4^{2-}$  auftreten.

30 Leicht resorbierbare As-Verbindungen sind hoch toxisch und krebserregend.

In vielen Regionen der USA, Indien, Bangladesch, China sowie in Südamerika kommen zum Teil sehr hohe Konzentrationen im Grundwasser vor.

5 Zaherreiche medizinische Studien belegen nun, dass sich bei Menschen, die über eine lange Zeit solchen Belastungen ausgesetzt sind, infolge chronischer Arsenvergiftung krankhafte Hautveränderungen (Hyperkeratosen) und verschiedene Tumorarten entwickeln können.

10 Aufgrund medizinischer Studien empfahl die Weltgesundheitsorganisation WHO 1992, weltweit einen Grenzwert für Arsen im Trinkwasser von 10 µg/L einzuführen.

15 In vielen Staaten Europas und in den USA wird dieser Wert noch immer überschritten. In Deutschland werden seit 1996 10 µg/L eingehalten, in Ländern der EU gilt der Grenzwert von 10 µg/L ab 2003, in den USA ab 2006.

20 Ionenaustauscher werden in vielfältiger Weise zur Reinigung von Rohwässern, Abwässern und wässrigen Prozessströmen eingesetzt. Sie sind besonders wirksam bei der Enthärtung und Entsalzung. Chelatharze werden in der Hydrometallurgie bevorzugt zur Adsorption von Metall-, insbesondere Schwermetall- oder Edelmetallionen sowie deren Verbindungen aus wässrigen Lösungen oder organischen Medien eingesetzt.

25 Sie zeigen aber nicht für alle Ionen die gewünschte und notwendige Selektivität. Insbesondere Arsenationen können mit Ionenaustauschern/Chelatharzen nicht in ausreichendem Maße entfernt werden.

30 I. Rau et al, Reactive & Functional Polymers 54, ( 2003 ) 85-94 beschreiben die Entfernung von Arsenationen mit Chelatharzen mit Iminodiessigsäuregruppen, die mit Eisen(III)Ionen belegt (chelatisiert) wurden. Bei ihrer Herstellung wird das Chelatharz mit Iminodiessigsäuregruppen in der Säureform mit Eisen(III)Ionen

belegt (chelatisiert). Die Ausbildung einer für Arsen hochspezifischen Eisenoxid/Eisenoxihydroxidphase erfolgt hierbei nicht, da bei der Belegung mit Fe(III)-Ionen darauf geachtet wird, den pH-Wert von 2 nicht zu überschreiten (dieselbe Schrift, Seite 87).

5

Daher ist auch dieser Adsorber nicht in der Lage Arsenionen bis auf die notwendigen Restmengen aus wässrigen Lösungen zu entfernen.

10

Es besteht daher ein Bedarf nach neuen für Arsenionen hochspezifischen Ionenaustauschern bzw. Adsorbern in Perlform, die in Säulenverfahren einen niedrigeren Druckverlust, keinen Abrieb, eine hohe mechanische und osmotische Stabilität, sowie einen deutlich niedrigeren Druckverlust als die Ionenaustauscher gemäß dem Stand der Technik aufweisen und zudem neben Arsen auch weitere Schwermetalle adsorbieren können.

15

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist nun, ein Ionenaustauscherharz für die Entfernung von Schadstoffen, bevorzugt Schwermetallen, insbesondere Arsen aus Flüssigkeiten, bevorzugt wässrigen Medien oder Gasen bereitzustellen, sowie die Bereitstellung eines Verfahrens zu dessen Herstellung.

20

Es wurde nun ein Verfahren zur Herstellung Eisenoxid/Eisenoxihydroxid-haltiger Carboxylgruppen-tragender Ionenaustauscher gefunden, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass man

25

- a) einen perlformigen Carboxylgruppen-haltigen Ionenaustauscher in wässriger Suspension mit Eisen(III)-Salzen in Kontakt bringt oder
- a') ein aminomethyliertes, vernetztes Polystyrol Perlpolymerisat in wässriger Suspension mit Eisen-(III)-Salzen und mit Chloressigsäure in Kontakt bringt und

30

b) die aus den Stufen a) oder a') erhaltenen Suspensionen durch Zugabe von Alkali- oder Erdalkalihydroxiden auf pH-Werte im Bereich von 3 bis 14 einstellt und nach bekannten Methoden die erhaltenen Eisenoxid/Eisenoxihydroxid-enthaltenden Ionenaustauscher isoliert.

5

Im Falle der perlformigen Carboxylgruppen-haltigen Ionenaustauscher können die Schritte a) und b) gegebenenfalls mehrmals hintereinander durchgeführt werden. Alternativ zum Eisen-(III)-Salz können auch Eisen-(II)-Salze eingesetzt werden, die durch bekannte Oxidationsverfahren im Reaktionsmedium ganz oder teilweise zu Eisen-III-Salzen oxidiert werden.

10

Die erhaltenen Perlpolymerivate sind braun gefärbt und zeichnen sich im Gegensatz zum oben genannten Stand der Technik durch die Ausbildung einer für die Adsorption von Schwermetallen, bevorzugt Arsen, hochspezifischen Eisenoxid-/Eisenoxihydroxidphase aus.

15

Erfindungsgemäß können heterodisperse oder monodisperse Carboxylgruppen-haltige Ionenaustauscher bzw. heterodisperse oder monodisperse aminomethylierte Polystyrol-Perlpolymerivate eingesetzt werden.

20

Als monodisperse Ionenaustauscher werden in der vorliegenden Anmeldung perlformige Harze bezeichnet, bei denen mindestens 90 Volumen- oder Massen-% der Teilchen einen Durchmesser besitzen, der in dem Intervall mit der Breite von  $\pm$  10 % des häufigsten Durchmessers um den häufigsten Durchmesser herum liegt.

25

Zum Beispiel bei Harzkügelchen mit häufigstem Durchmesser von 0,5 mm liegen mindestens 90-Volumen- oder Massen-% in einem Größenintervall zwischen 0,45 mm und 0,55 mm, bei einem Harzkügelchen mit häufigstem Durchmesser von 0,7 mm liegen mindestens 90 Volumen- oder Massen-% in einem Größenintervall zwischen 0,77 mm und 0,63 mm.

30

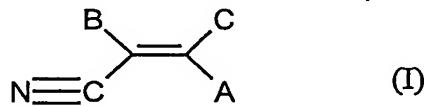
Als Carboxylgruppen-haltige Ionenaustauscher für den Verfahrensschritt a) sind schwach saure Ionenaustauscher auf der Basis vernetzter Polyacrylsäure geeignet. Zur Herstellung derselben werden vernetzte (Meth)acrylsäureester und (Meth)acrylnitril eingesetzt.

5

Als (Meth)acrylsäureester werden ungesättigte aliphatische (Meth)acrylsäureester, insbesondere Acrylsäuremethylester, Acrylsäureethylester und Methylmethacrylat eingesetzt. Als (Meth)acrylnitril werden ungesättigte aliphatische Nitrile der Formel (I) eingesetzt.

10

Ungesättigte, aliphatische Nitrile sind charakterisiert durch die allgemeine Formel (I),



15

worin

A, B und C jeweils unabhängig voneinander für Wasserstoff, Alkyl oder Halogen stehen.

20

Alkyl bedeutet im Sinne der vorliegenden Erfindung geradkettige oder verzweigte Alkylreste mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, bevorzugt mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen. Halogen bedeutet im Sinne der vorliegenden Erfindung Chlor, Fluor und Brom.

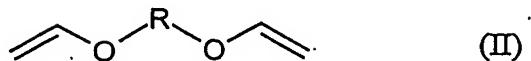
25

Bevorzugte Nitrile im Sinne der vorliegenden Erfindung sind Acryl- oder Methacrylnitril, besonders bevorzugt wird Acrylnitril eingesetzt.

Als Vernetzter werden Divinylgruppen-tragende aliphatische oder aromatische Verbindungen eingesetzt. Dazu gehören Divinylbenzol, Hexadien 1.5, Octadien 1.7, 2,5 -Dimethyl -1,5-hexadien sowie Divinylether .

30

Geeignete Divinylether sind Verbindungen der allgemeinen Formel (II),



worin

5

R für einen Rest der Reihe  $C_nH_{2n}$ ,  $(C_mH_{2m}-O)_p-C_mH_{2m}$  oder  $CH_2-C_6H_4-CH_2$  steht und  $n \geq 2$ ,  $m = 2$  bis  $8$  und  $p \geq 1$  bedeuten.

10

Geeignete Polyvinylether im Falle  $n > 2$  sind Trivinylether von Glycerin, Trimethylpropan oder Tetravinylether des Pentaerythrins.

15

Bevorzugt werden Divinylether von Ethylenglykol, Di-, Tetra- oder Polyethylenglykol, Butandiol oder Poly-THF oder die entsprechenden Tri- oder Tetravinylether eingesetzt. Besonders bevorzugt sind die Divinylether von Butandiol und Diethylenglykol wie sie in der EP-A 11 10 608 beschrieben sind.

Die Umsetzung (Verseifung) der Acrylgruppen-haltigen Perlpolymerisate kann mit Säuren oder Laugen erfolgen.

20

Beschreibungen zur Herstellung schwachsäurer Ionenaustauscher werden in Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie (Ullmann's Encyclopaedia of Industrial Chemistry), 5. Auflage Band 14, Seite 393 ff; US-A 2,885,371, DDR Patent 79,584, US-A 3427262 und EP-A 11 10 608 gegeben.

25

Ferner können im Verfahrensschritt a) Carboxylgruppen-haltige Chelationenaustauscher eingesetzt werden, die Aminoessigsäure und/oder Iminodiessigsäuregruppen enthalten. Chelatharze mit Essigsäuregruppen werden bevorzugt durch Funktionalisierung von vernetzten Styrol/Divinylbenzol Perlpolymerisaten hergestellt.

30

In der EP-A 0 980 711 und der EP-A 1 078 690 wird die Umsetzung vernetzter heterodisperser bzw. monodisperser vernetzter Perlpolymerisate auf Basis von Sty-

rol/Divinylbenzol nach dem Phthalimidverfahren zu Chelatharzen mit Essigsäuregruppen beschrieben. Der Inhalt beider Schriften wird von der vorliegenden Anmeldung mit umfaßt.

5 Alternativ wird in der US-4 444 961 beispielsweise eine Umsetzung vernetzter, makroporöser Perlpolymerisate nach dem Chlormethylierungsverfahren zu chlormethyliertem Perlpolymerisat und die anschließende Umsetzung mit Iminodiessigsäure zu Chelatharzen mit Essigsäuregruppen beschrieben, deren Inhalt von der vorliegenden Anmeldung mit umfasst wird.

10 Erfindungsgemäß werden bevorzugt makroporöse Ionenaustauscher eingesetzt.

Die Ausbildung makroporöser Perlpolymerisate kann beispielsweise durch Zusatz von Inertmaterialien (Porogene) zu der Monomermischung bei der Polymerisation erfolgen. Als solche sind vor allem organische Substanzen geeignet, die sich im Monomeren lösen, das Polymerisat aber schlecht lösen bzw. quellen (Fällmittel für Polymere) beispielsweise aliphatische Kohlenwasserstoffe (Farbenfabriken Bayer DBP 1045102, 1957; DBP 1113570, 1957).

20 Ein für den Verfahrensschritt a') geeignetes aminomethyliertes, vernetztes Polystyrol-Perlpolymerisat kann beispielsweise wie folgt hergestellt werden: Zunächst wird das Amidomethylierungsreagens hergestellt. Dazu wird beispielsweise Phthalimid oder ein Phthalimididderivat in einem Lösungsmittel gelöst und mit Formalin versetzt. Anschließend wird unter Wasserabspaltung hieraus ein Bis-(Phthalimido)methylether gebildet. Der Bis-(Phthalimido)methylether kann gegebenenfalls zum Phthalimidoester umgesetzt werden. Bevorzugte Phthalimididervate sind Phthalimid selber oder substituierte Phthalimide, beispielsweise Methylphthalimid.

25 Als Lösungsmittel kommen inerte Lösungsmittel zum Einsatz, die geeignet sind, das Polymer zu quellen, bevorzugt chlorierte Kohlenwasserstoffe, besonders bevorzugt

Dichlorethan oder Methylenechlorid. Weitere Einzelheiten sind der EP-A 0 980 711 und der EP-A 10 78 690 zu entnehmen.

5 In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird das Perl-polymerisat mit Phthalimidderivaten kondensiert. Als Katalysator wird hierbei Oleum, Schwefelsäure oder Schwefeltrioxid eingesetzt.

10 Die Abspaltung des Phthalsäurerestes und damit die Freilegung der Aminomethylgruppe erfolgt in diesem Fall durch Behandeln des phthalimidomethylierten vernetzten Perlpolymerisates mit wässrigen oder alkoholischen Lösungen eines Alkali-hydroxids, wie Natriumhydroxid oder Kaliumhydroxid bei Temperaturen zwischen 100 und 250°C, vorzugsweise 120 -190°C. Die Konzentration der Natronlauge liegt im Bereich von 10 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 20 bis 40 Gew.-%. Dieses Verfahren ermöglicht die Herstellung aminoalkylgruppenhaltiger vernetzter Perlpolymerisate mit einer Substitution der aromatischen Kerne größer 1.

15 Das dabei entstehende aminomethylierte Perlpolymerisat kann mit vollentsalztem Wasser alkalifrei gewaschen werden.

20 Als Eisen-(III)-Salze im Verfahrensschritt a) oder a') können alle löslichen Eisen-(III)-Salze eingesetzt werden, insbesondere werden Eisen-(III)-chlorid, -sulfat, -nitrat eingesetzt.

25 Als Eisen-(II)-Salze können alle löslichen Eisen-(II)-Salze eingesetzt werden, insbesondere werden Eisen-(II)-chlorid, -sulfat, -nitrat eingesetzt. Bevorzugt erfolgt die Oxidation der Eisen-(II)-Salze in der Suspension im Verfahrensschritt a) oder a') durch Luft.

30 Die Eisen-(II)-Salze bzw. Eisen-(III)-Salze können in Substanz oder als wässrige Lösungen eingesetzt werden.

Die Konzentration der Eisensalze in wässriger Lösung ist frei wählbar. Bevorzugt werden Lösungen mit Eisensalzgehalten von 10 bis 20 Gew.-% eingesetzt.

5 Die Dosierung der wässrigen Eisensalzlösung ist zeitlich unkritisch. Sie kann in Abhängigkeit von den technischen Gegebenheiten so zügig wie möglich erfolgen.

Pro Mol eingesetztem Eisensalz werden 0,1 bis 2 Mol, bevorzugt 0,5 bis 1,3 Mol Alkali- oder Erdalkalihydroxide eingesetzt.

10 Pro Mol Carboxylgruppe im Ionenaustauscher werden 0,1 bis 1,5 Mol, bevorzugt 0,3 bis 0,8 Mol Eisensalz eingesetzt.

15 Im Verfahrensschritt a') werden in wässriger Suspension aminomethylierte, vernetzte Perlpolymerisate mit Eisen-(III)-Ionen beladen und zusätzlich mit Chloressigsäure in alkalischem Milieu zu einem Perlpolymerisat umgesetzt, das sowohl chelatisierende Iminoessigsäuregruppen als auch Eisenoxid/Eisenhydroxid enthält.

20 Pro Mol Aminomethylgruppen in dem aminomethylierten Ionenaustauscher werden 2 bis 3 Mol Chloressigsäure, bevorzugt 2 bis 2,5 Mol Chloressigsäure eingesetzt.

25 Die Dosierung der Chloressigsäure, bevorzugt Monochloressigsäure, erfolgt über einen Zeitraum von 2 bis 6 Stunden, bevorzugt 3 bis 5 Stunden. Chloressigsäure wird bei Temperaturen zwischen 60 und 100°C dosiert, bevorzugt bei Temperaturen zwischen 75 und 95°C.

25 Die aus den Verfahrensschritten a) bzw. a') erhaltenen Suspensionen weisen einen pH-Wert von <3 auf.

30 Die Einstellung des pH-Wertes im Verfahrensschritt b) erfolgt mittels Alkali- oder Erdalkalihydroxiden, insbesondere Kaliumhydroxid, Natriumhydroxid oder Calciumhydroxid.

Der pH-Wert Bereich, in dem die Bildung von Eisenoxid/Eisenoxihydroxidgruppen erfolgt, liegt im Bereich zwischen 3 und 14, bevorzugt 3 und 8, besonders bevorzugt zwischen 5 und 7.

5

Pro Mol eingesetztem Eisensalz werden 0,1 bis 2 Mol, bevorzugt 0,5 bis 1,3 Mol Alkali- oder Erdalkalihydroxid eingesetzt.

Die genannten Stoffe werden bevorzugt als wässrige Lösungen eingesetzt.

10

Die Konzentration der wässrigen Alkalihydroxid- bzw. Erdalkalihydroxid- Lösungen kann bis zu 50 Gew.-% betragen. Bevorzugt werden wässrige Lösungen mit einer Alkalihydroxid- bzw. Erdalkalihydroxid- Konzentration im Bereich 10 bis 20 Gew.-% eingesetzt.

15

Die Geschwindigkeit der Dosierung der wässrigen Lösungen an Alkali- bzw. Erdalkalihydroxid ist abhängig von der Höhe des gewünschten pH-Wertes und der technischen Gegebenheiten. Beispielsweise werden 60 Minuten hierzu benötigt.

20

Nach Erreichen des gewünschten pH-Wertes wird 1 bis 10 Stunden, bevorzugt 2 bis 4 Stunden nachgerührt.

Die Dosierung der wässrigen Lösungen an Alkali- bzw. Erdalkalihydroxid erfolgt bei Temperaturen zwischen 15 und 95°C, bevorzugt bei 20 bis 50°C.

25

Pro Milliliter Carboxylgruppen- bzw. Aminomethylgruppen-tragendes Ionenaustauscherharz werden 0,5 bis 3 ml entionisiertes Wasser eingesetzt, um eine gute Rührfähigkeit des Harzes zu erreichen.

30

Ohne für die vorliegende Anmeldung einen Mechanismus vorzuschlagen, werden im Verfahrensschritt b) wahrscheinlich durch die pH-Wert-Änderung in den Poren der Ionenaustauscherharze FeOOH-Verbindungen gebildet, die an der Oberfläche frei

zugängliche OH-Gruppen tragen. Die Arsenentfernung erfolgt dann wahrscheinlich über einen Austausch  $\text{OH}^-$  gegen  $\text{HAsO}_4^{2-}$  bzw.  $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$  unter Ausbildung einer AsO-Fe-Bindung.

5 Gleichermaßen zum Ionenaustausch befähigt sind auch zu  $\text{HAsO}_4^{2-}$  bzw.  $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$  isostrukturelle Ionen wie z. B.  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ,  $\text{VO}_2^+$ ,  $\text{MoO}_4^{2-}$ ,  $\text{WO}_4^{2-}$ ,  $\text{SbO}_3^-$ -Anionen.

10 Erfindungsgemäß wird bevorzugt  $\text{NaOH}$  oder  $\text{KOH}$  als Base eingesetzt. Es kann aber auch jede andere Base verwendet werden, die zur Ausbildung von FeOH-Gruppen führt, wie

beispielsweise  $\text{NH}_4\text{OH}$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  usw.

15 Isolieren im Sinne der vorliegenden Erfindung bedeutet ein Abtrennen des Ionenaustauschers aus der wässrigen Suspension und dessen Reinigung. Die Abtrennung erfolgt nach den für den Fachmann bekannten Maßnahmen wie Dekantieren, Zentri-

fugieren, Filtrieren. Die Reinigung erfolgt durch Waschen mit beispielsweise entionisiertem Wasser und kann eine Klassierung zur Abtrennung von Feinanteilen bzw. Grobanteilen beinhalten. Gegebenenfalls kann der erhaltene Eisen-oxid/Eisenoxihydroxid-enthaltende Ionenaustauscher getrocknet werden, bevorzugt durch reduzierten Druck und/oder besonders bevorzugt bei Temperaturen zwischen 20°C und 180°C.

20 Die vorliegende Erfindung betrifft aber auch die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhältlichen Produkte, nämlich

25 Eisenoxid/Eisenoxihydroxid-haltige Carboxylgruppen-tragende Ionenaustauscher erhältlich durch in Kontakt bringen

30 a) eines perlformigen Carboxylgruppen-haltigen Ionenaustauschers in wässriger Suspension mit Eisen-(III)-Salzen oder

a') eines aminomethylierten, vernetzten Polystyrol Perlpolymerisates in wässriger Suspension mit Eisen-(III)-Salzen und mit Chloressigsäure und

b) Zugabe von Alkali- oder Erdalkalihydroxiden zu den aus den Stufen a) oder  
5 a') erhaltenen Suspensionen und Einstellen eines pH-Wertes im Bereich von 3 bis 14 sowie Isolierung der erhaltenen Eisenoxid/Eisenoxihydroxid-haltigen Ionenaustauscher nach bekannten Methoden.

10 Überraschenderweise adsorbieren die erfindungsgemäßen Eisenoxid/Eisenoxihydroxid-haltigen Ionenaustauscher nicht nur Arsen in seinen verschiedensten Formen sondern zusätzlich Schwermetalle wie beispielsweise Kobalt, Nickel, Blei, Zink, Cadmium, Kupfer.

15 Die erfindungsgemäßen Eisenoxid/ Eisenoxihydroxid-haltigen Ionenaustauscher können zur Reinigung von Trinkwasser von Abwasserströmen der chemischen Industrie sowie von Müllverbrennungsanlagen verwendet werden. Eine weitere Anwendung der erfindungsgemäßen Ionenaustauscher stellt die Reinigung von Sickerwässern aus Deponien dar.

20 Die erfindungsgemäßen Eisenoxid/Eisenoxihydroxid-haltigen Ionenaustauscher werden bevorzugt in für ihre Aufgaben geeigneten Vorrichtungen eingesetzt.

25 Die Erfindung betrifft deshalb auch von einer zu behandelnden Flüssigkeit durchströmmbare Vorrichtungen, bevorzugt Filtrationseinheiten, besonders bevorzugt Adsorptionsbehälter, insbesondere Filteradsorptionsbehälter, die gefüllt mit den Eisenoxid/Eisenoxihydroxid-haltigen Ionenaustauschern, erhältlich nach dem in dieser Anmeldung beschriebenen Verfahren, zur Entfernung von Schwermetallen, insbesondere Arsen, aus wässrigen Medien, bevorzugt Trinkwasser oder Gasen verwendet werden. Die Vorrichtungen können z.B. im Haushalt an die Sanitär- und  
30 Trinkwasserversorgung angeschlossen werden.

Zur Messung der Adsorption von Arsen(III) und Arsen(V) werden in einer 5L PE-Flasche (L= Liter) über einen bestimmten Zeitraum 3L einer wässrigen Lösung von NaAsO<sub>2</sub> oder Na<sub>2</sub>HAsO<sub>4</sub> mit der jeweils angegebenen Konzentration von ca. 2-3 mg/L Arsen mit 3 g der zu untersuchenden Probe behandelt und dabei die Flasche auf rotierenden Walzen in Bewegung versetzt. Die Adsorptionsgeschwindigkeit von As-Ionen auf Eisenhydroxid über einen bestimmten Zeitraum wird angegeben.

Beispiele

**Beispiel 1**

5 1a) Herstellung des monodispersen, makroporösen Perlpolymerisates auf der Basis von Styrol, Divinylbenzol und Ethylstyrol

In einem 10L Glasreaktor werden 3000 g vollentsalztes Wasser vorgelegt und eine Lösung aus 10 g Gelatine, 16 g di-Natriumhydrogenphosphatdodekahydrat und 0,73 g Resorcin in 320 g entionisiertem Wasser hinzugefüllt und durchmischt. Die Mischung wird auf 25°C temperiert. Unter Rühren wird anschließend eine Mischung aus 3200 g von mikroverkapselten Monomertröpfchen mit enger Teilchengrösseverteilung aus 3,6 Gew.-% Divinylbenzol und 0,9 Gew.-% Ethylstyrol (eingesetzt als handelsübliches Isomerengemisch aus Divinylbenzol und Ethylstyrol mit 80 % Divinylbenzol), 0,5 Gew.-% Dibenzoylperoxid, 56,2 Gew.-% Styrol und 38,8 Gew.-% Isododekan (technisches Isomerengemisch mit hohem Anteil an Pentamethylheptan) gegeben, wobei die Mikrokapsel aus einem mit Formaldehyd gehärteten Komplexkoazervat aus Gelatine und einem Copolymer aus Acrylamid und Acrylsäure besteht, und 3200 g wässriger Phase mit einem pH-Wert von 12 zugesetzt. Die mittlere Teilchengröße der Monomertröpfchen beträgt 460 µm.

Der Ansatz wird unter Rühren durch Temperaturerhöhung nach einem Temperaturprogramm bei 25°C beginnend und bei 95°C endend auspolymerisiert. Der Ansatz wird abgekühlt, über ein 32 µm-Sieb gewaschen und anschließend im Vakuum bei 80°C getrocknet. Man erhält 1893 g eines kugelförmigen Polymerisates mit einer mittleren Teilchengröße von 440 µm, enger Teilchengrösseverteilung und glatter Oberfläche.

Das Polymerisat ist in der Aufsicht kreidig weiß und weist eine Schüttdichte von ca. 370 g/l auf.

1b) Herstellung des amidomethylierten Perlpolymerisates

Bei Raumtemperatur werden 2373 g Dichlorethan, 705 g Phthalimid und 505 g 29,2 gew.-%iges Formalin vorgelegt. Der pH-Wert der Suspension wird mit Natronlauge auf 5,5 bis 6 eingestellt. Anschließend wird das Wasser destillativ entfernt. Dann werden 51,7 g Schwefelsäure zudosiert. Das entstehende Wasser wird destillativ entfernt. Der Ansatz wird abgekühlt. Bei 30°C werden 189 g 65 gew.-%iges Oleum und anschließend 371,4 g monodisperses Perlpolymerisat, hergestellt nach Verfahrensschritt 1a) eindosiert. Die Suspension wird auf 70°C erhitzt und weitere 6 Stunden bei dieser Temperatur gerührt. Die Reaktionsbrühe wird abgezogen, entionisiertes Wasser wird hinzudosiert und Restmengen an Dichlorethan werden destillativ entfernt.

Ausbeute an amidomethyliertem Perlpolymerisat : 2140 ml

15

Elementaranalytische Zusammensetzung:

Kohlenstoff: 75,3 Gew.-%;

Wasserstoff: 4,9 Gew.-%;

Stickstoff: 5,8 Gew.-%;

Rest: Sauerstoff.

20

1c) Herstellung des aminomethylierten Perlpolymerisates

Zu 2100 ml amidomethyliertem Perlpolymerisat werden 1019 g 45 gew.-%ige Natronlauge und 406 ml vollentsalztes Wasser bei Raumtemperatur zudosiert. Die Suspension wird auf 180°C erhitzt und 6 Stunden bei dieser Temperatur gerührt.

Das erhaltene Perlpolymerisat wird mit vollentsalztem Wasser gewaschen.

30

Ausbeute an aminomethyliertem Perlpolymerisat : 1770 ml

Als Gesamtausbeute – hochgerechnet – ergeben sich 1804 ml

Elementaranalytische Zusammensetzung : Stickstoff : 11,75 Gew.-%

Aus der elementaranalytischen Zusammensetzung des aminomethylierten Perlpolymerisates lässt sich errechnen, dass im statistischen Mittel pro aromatischem Kern - herührend aus den Styrol und Divinylbenzoleinheiten - 1,17 Wasserstoffatome durch Aminomethylgruppen substituiert wurden.

1d) Herstellung des Ionenaustauschers mit chelatisierenden Iminodiessigsäuregruppen

Zu 1890 ml vollentsalztem Wasser werden bei Raumtemperatur 1180 ml amino-methyliertes Perlpolymerisat aus Beispiel 1c) dosiert. Zu dieser Suspension werden 729,2 g Natriumsalz der Monochloressigsäure dosiert. Es wird 30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Dann wird der pH-Wert der Suspension mit 20 gew.-%iger Natronlauge auf pH 10 eingestellt. In 2 Stunden wird die Suspension auf 80°C erhitzt. Anschließend wird weitere 10 Stunden bei dieser Temperatur gerührt. Während dieser Zeit wird der pH bei 10 durch kontrollierte Natronlaugezugabe gehalten.

Danach wird die Suspension abgekühlt. Das Harz wird mit vollentsalztem Wasser chloridfrei gewaschen.

Ausbeute: 2190 ml

Totalkapazität des Harzes: 2,39 mol/l Harz

## 25 Beispiel 2

## Herstellung eines mit Eisenoxid/ Eisenoxihydroxid beladenen Chelatharzes vom Iminodiessigsäuretyp

30 400 ml des nach Beispiel 1 hergestellten Chelatharzes mit Iminodiessigsäuregruppen werden mit 750 ml wässriger Eisen-(III)-chloridlösung, die 103,5 g Eisen-(III)-

chlorid pro Liter enthält, und 750 ml entionisiertem Wasser versetzt und 2,5 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird mit 10 gew.-%iger Natronlauge ein pH Wert von 6 eingestellt und 2 h gehalten.

5 Danach wird der Ionenaustauscher über ein Sieb abfiltriert und mit entionisiertem Wasser gewaschen bis der Ablauf klar ist.

Harzausbeute : 380 ml

Der Fe-Gehalt der beladenen Ionenaustauscherkugelchen wurde titrimetrisch zu 10 14,4 % ermittelt.

Als kristalline Phase ist aus Pulverdiffraktogrammen  $\alpha$ -FeOOH zu identifizieren.

13,1 g des Ionenaustauschers, wovon etwa 3,0 g auf FeOOH entfallen, wurden mit einer wässrigen Lösung von  $\text{Na}_2\text{HAsO}_4$  in Kontakt gebracht und die Abnahme der

15 As(V)-Konzentration mit der Zeit aufgenommen.

As(V)-Gehalte im Filtrat [ $\mu\text{g/l}$ ] nach x min						
0 '	5 '	10 '	30 '	60 '	120 '	360 '
2700	2000	1800	1400	1100	630	120

### Beispiel 3

20 Herstellung eines mit Eisenoxid/Eisenoxyhydroxid-haltigen schwachsäuren Ionenaustauschers mit Carboxylgruppen

300 ml eines schwachsäuren Ionenaustauschers mit Carboxylgruppen, hergestellt nach EP-A-11 10 608 werden mit 1500 ml wässriger Eisen-(III)-chloridlösung, die 25 103,5 g Eisen-(III)-chlorid pro Liter enthält, und mit 750 ml entionisiertem Wasser versetzt. Diese Mischung wird 2,5 Stunden bei Raumtemperatur gerührt.

Anschließend wird mit 10 gew.-%iger Natronlauge ein pH Wert von 6 eingestellt und 120 Minuten gehalten.

Danach wird der Ionenaustauscher über ein Sieb abfiltriert und mit entionisiertem 5 Wasser bis zur Neutralität gewaschen bzw. bis der Ablauf klar ist.

Harzausbeute : 240 ml

Gew.-% Eisen im Harz : 12,0

10 Als kristalline Phase ist aus Pulverdiffraktogrammen  $\alpha$ -FeOOH zu identifizieren.

#### Beispiel 4

Herstellung eines Eisenoxid/Eisenoxyhydroxid-haltigen Chelatharzes vom 15 Iminodiessigsäuretyp

500 ml eines nach Beispiel 1c hergestellten aminomethylierten Perlpolymerisats werden in 375 ml entionisiertes Wasser eingetragen. Dazu dosiert man 750 ml wässriger Eisen(III)chloridlösung, die 103,5 g Eisen(III)chlorid pro Liter enthält. Die 20 Suspension wird auf 90°C erhitzt. Bei 90°C werden innerhalb von 4 Stunden 268 g Monochloressigsäure dosiert. Dabei wird der pH-Wert mit 50 gew.-%iger wässriger KOH Lösung auf pH 9,2 eingestellt. Nach beendeter Dosierung wird die Temperatur auf 95°C erhitzt; der pH-Wert wird auf 10,5 eingestellt und es wird weitere 6 Stunden bei 95°C und pH 10,5 gerührt.

25

Nach dem Abkühlen wird das Harz abfiltriert und mit entionisiertem Wasser neutral gewaschen.

Harzausbeute : 750 ml

Gew.-% Eisen im Harz : 1,2

Als kristalline Phase ist aus Pulverdiffraktogrammen  $\alpha$ -FeOOH zu identifizieren.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines Eisenoxid/Eisenoxihydroxid-haltigen Carboxylgruppen-tragenden Ionenaustauschers, dadurch gekennzeichnet, dass man

5 a) einen perlformigen Carboxylgruppen-haltigen Ionenaustauscher in wässriger Suspension mit Eisen-(III)-Salzen in Kontakt bringt oder

10 b') ein aminomethyliertes, vernetztes Polystyrol Perlpolymerisat in wässriger Suspension mit Eisen-(III)-Salzen und mit Chloressigsäure in Kontakt bringt und

15 b) die aus den Stufen a) oder a') erhaltenen Suspensionen durch Zugabe von Alkali- oder Erdalkalihydroxiden auf pH-Werte im Bereich von 3 bis 14 einstellt und die erhaltenen Eisenoxid/Eisenoxihydroxid-enthaltenden Ionenaustauscher isoliert.

20 2. Eisenoxid/Eisenoxihydroxid-haltige Carboxylgruppen-tragende Ionenaustauscher erhältlich durch in Kontakt bringen

25 a) eines perlformigen Carboxylgruppen-haltigen Ionenaustauschers in wässriger Suspension mit Eisen-(III)-Salzen oder

a') eines aminomethylierten, vernetzten Polystyrol Perlpolymerisates in wässriger Suspension mit Eisen-(III)-Salzen und mit Chloressigsäure und

30 b) Zugabe von Alkali- oder Erdalkalihydroxiden zu den aus den Stufen a) oder a') erhaltenen Suspensionen

und Einstellen eines pH-Wertes im Bereich von 3 bis 14 sowie Isolierung der erhaltenen Eisenoxid/Eisenoxihydroxid-haltigen Ionenaustauscher nach bekannten Methoden.

5        3. Verwendung der Eisenoxid/Eisenoxihydroxid-haltigen Ionenaustauscher zur Adsorption von Schwermetallen, bevorzugt Arsen, Kobalt, Nickel, Blei, Zink, Cadmium, Kupfer.

10        4. Vorrichtungen, bevorzugt Filtrationseinheiten, gefüllt mit den Eisenoxid/Eisenoxihydroxid-haltigen Ionenaustauschen gemäß Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass diese zur Entfernung von Schwermetallen, bevorzugt Arsen, aus wässrigen Medien oder Gasen eingesetzt werden.

Arsenadsorbierende Ionenaustauscher

Z u s a m m e n f a s s u n g

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung Eisenoxid/Eisenoxihydroxid-haltiger Carboxylgruppen-tragender Ionenaustauscher, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass man

- a) einen perlformigen Carboxylgruppen-haltigen Ionenaustauscher in wässriger Suspension mit Eisen-(III)-Salzen in Kontakt bringt oder
- a') ein aminomethyliertes, vernetztes Polystyrol Perlpolymerisat in wässriger Suspension mit Eisen-(III)-Salzen und mit Chloressigsäure in Kontakt bringt und
- b) die aus den Stufen a) oder a') erhaltenen Suspensionen durch Zugabe von Alkali- oder Erdalkalihydroxiden auf pH-Werte im Bereich von 3 bis 14 einstellt und nach bekannten Methoden die erhaltenen Eisenoxid/Eisenoxihydroxid-enthaltenden Ionenaustauscher isoliert,

die Ionenaustauscher selber sowie deren Verwendung zur Adsorption von Schwermetallen, insbesondere Arsen.